

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

08.09.06

J100/605

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月10日

REC'D 27 OCT 2000

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第257186号

WIPO

PCT

出願人  
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

EKU

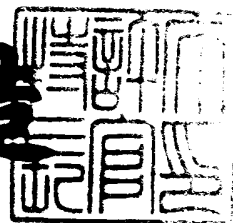
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083182

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 SD991111  
 【提出日】 平成11年 9月10日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01M 8/06  
 C01B 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 松井 伸樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 池上 周司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 岡本 康令

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 米本 和生

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素系の原燃料を改質して水素を生成するための燃料改質器（５）と、この燃料改質器（５）によって生成された水素を燃料として発電する燃料電池（１）とを備える燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）には、上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（２７）が設けられ、

上記燃料改質器（５）内において上記部分酸化反応によって生成するＣＯを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように当該改質器（５）に水蒸気を供給する水蒸気供給手段（３５，４０）を備えていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】 請求項 1 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）の出口ガス中のＣＯに対するＣＯ<sub>2</sub>の比であるＣＯ<sub>2</sub>／ＣＯ比が 0.2 以上となるように上記水性ガスシフト反応が調整されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）に対する原燃料と水蒸気との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比  $H_2O / C$  が 0.5 以上となるようにされていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 4】 請求項 3 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記  $H_2O / C$  比が 3 以下であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）の出口ガス温度が 800℃以下であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 $O_2 / C$ が上記部分酸化反応における $O_2 / C$ 量論比の０．９倍以上となるようにされていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 $O_2 / C$ が上記部分酸化反応における $O_2 / C$ 量論比よりも大になるようにされていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 8】 請求項 6 又は請求項 7 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記 $O_2 / C$ 比が上記 $O_2 / C$ 量論比の１．５倍以下であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 9】 請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載されている燃料電池システムにおいて、

上記触媒（２７）の活性点がロジウム及びルテニウムの少なくとも一方によって形成されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 10】 請求項 9 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記触媒（２７）がハニカム状のモノリス担体に担持されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 11】 請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載されている燃料電池システムにおいて、

上記水蒸気供給手段として、上記燃料電池の酸素極から排出されるガスを上記燃料改質器（５）に対して供給する排ガス供給手段（３５）を備えていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 12】 請求項 11 に記載されている燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（５）に供給される排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度が所定範囲になるように上記燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段（３８）を備えていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 1 3】 請求項 1 1 に記載されている燃料電池システムにおいて、上記燃料電池の酸素利用率が 0.4 ~ 0.75 となるように該燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段を備えていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 1 4】 請求項 1 1 に記載されている燃料電池システムにおいて、上記燃料改質器 (5) に空気を補給する空気補給手段 (3 9) を備えていることを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池システムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

燃料電池は、負極に送り込む水素を燃料とし、正極に送り込む酸素を酸化剤として、これらを電解質を通じて反応させる発電器として一般に知られている。この燃料電池に使用する水素は炭化水素又はメタノールを改質することによって生成することができる。

【0 0 0 3】

特公昭 5 8 - 5 7 3 6 1 号公報には、ロジウム触媒の存在下、炭化水素に、空気、又は空気と酸素、又は空気と水蒸気を作用させ、部分酸化法によって水素及び CO (一酸化炭素) を得ることが記載されている。反応温度は 6 9 0 ~ 9 0 0 °C である。空気及び酸素は炭化水素の酸化剤として用いられ、水蒸気は酸化反応で酸化されずに残る燃料から水蒸気改質反応で水素を生成する目的に用いられている。従って、炭化水素に空気と水蒸気とを作用させたときにロジウム触媒上で生ずる反応は部分酸化反応と水蒸気改質反応である。

【0 0 0 4】

特開昭 5 4 - 7 6 6 0 2 号公報には、8 1 5 ~ 1 9 3 0 °C 及び 1 ~ 2 5 0 絶対気圧の条件下において、炭化水素に自由酸素を含むガスを作用させ、部分酸化によって水素と CO とを生成する方法が記載され、また、その際に水蒸気を温度モ

デレータ、炭化水素燃料の予熱、分散、移動のために添加することが記載されている。

## 【 0 0 0 5 】

特開平 6 - 9 2 6 0 3 号公報には、炭化水素と酸素含有ガスと水蒸気とを、触媒の存在下、2 ~ 1 0 0 バールの圧力、7 5 0 ~ 1 2 0 0 ℃（好ましくは 1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃）の温度で部分酸化反応させることにより、水素と C O とを生成することが記載されている。

## 【 0 0 0 6 】

特開平 7 - 5 7 7 5 6 号公報には、触媒の存在下、炭化水素に水蒸気を作用させ、水蒸気改質反応によって水素及び C O を生成する燃料改質器に、酸素を導くことによって炭化水素の部分酸化反応を同時に起こさせるようにした燃料電池発電システムが記載されている。これは、水蒸気改質反応が吸熱反応であるから、発熱反応である部分酸化反応を利用して水蒸気改質反応に必要な熱を補うというものである。

## 【 0 0 0 7 】

特開平 1 0 - 3 0 8 2 3 0 号公報には、触媒の存在下、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質する燃料改質器と、この改質の際に生成する C O を水性ガスシフト反応によって酸化させる C O 変成器と、さらに残存する C O を選択酸化させる選択酸化器とを備えた燃料電池発電装置が記載されている。また、上記部分酸化反応に対して活性を呈する触媒の他に炭化水素の水蒸気改質反応に対して活性を呈する触媒を上記燃料改質器に充填するとともに、この改質器に炭化水素、酸素及び水蒸気を供給することにより、炭化水素の部分酸化反応と水蒸気改質反応とによって水素を生成することも記載されている。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述の通り、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質するに当たり、触媒の存在下で炭化水素に酸素及び水蒸気を作用させることは知られているが、その水蒸気は吸熱反応である水蒸気改質反応を得るために、あるいは温度調節等のために添加されている。これでは、改質反応を維持するために燃料改質器に伝熱面

積の大きな外部加熱手段を設ける必要があるとともに、炭化水素の部分酸化反応や水蒸気改質反応によって生成するCOによって燃料電池の触媒電極が被毒することを避けるためにこのCOを酸化除去する大型の変成器を必要とする。

## 【0009】

なお、上記特開平7-57756号公報や特開平10-308230号公報に記載されているように、水蒸気改質反応による吸熱分を部分酸化反応による発熱で補うことにより、外部加熱手段を不要にするという考え方もあるが、メタンの場合、水蒸気改質反応の反応熱は約205 kJ/モル（吸熱）であるのに対して、部分酸化反応の反応熱は約36 kJ/モルであって、その熱量差が大きい。従って、主として水蒸気改質反応を起こさせるために水蒸気を添加するという考え方では外部加熱手段をなくすことは実際には難しい。

## 【0010】

すなわち、本発明の課題は、上述の燃料改質反応を維持するために要求される外部加熱量を少なくすること、ひいては零にすることを課題の一つとする。

## 【0011】

また、本発明は、燃料の改質によって生ずるCO量を極力低減すること、そして、このことによりCO変成器の負担を軽減することも課題の一つとする。

## 【0012】

また、本発明は、燃料電池システム全体として熱の有効利用を図ること、そして、システム構成の簡素化を図ることも課題とする。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、このような課題に対して、部分酸化反応と水性ガスシフト反応とを逐次的に進行させようとしている。

## 【0014】

すなわち、本発明は、炭化水素系の原燃料を改質して水素を生成するための燃料改質器（5）と、この燃料改質器（5）によって生成された水素を燃料として発電する燃料電池とを備える燃料電池システムにおいて、

上記燃料改質器（5）には、上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する



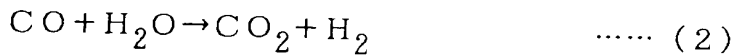
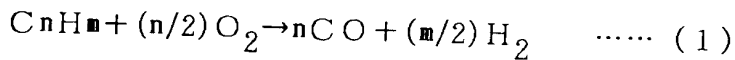
触媒 (27) が設けられ、

上記燃料改質器 (5) 内において上記部分酸化反応によって生成する CO を反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように当該改質器 (5) に水蒸気を供給する水蒸気供給手段 (35, 40) を備えていることを特徴とする。

【0015】

上記逐次反応を式で表せば次のようになる。

【0016】



(1) 式が部分酸化反応であり、この反応によって目的とする水素が得られるとともに、同時に生ずる CO が (2) 式の水性ガスシフト反応によって酸化され、その際に水素が発生する。原料ガスへの水蒸気の添加は (1) の部分酸化反応における燃料転化率には大きな影響を与えないが、その添加により (2) の水性ガスシフト反応を生じ易くなる (平衡が生成側に傾く) から、水素の収率が高くなる。

【0017】

(1) の部分酸化反応は発熱反応であり、原燃料  $C_nH_m$  がメタン ( $CH_4$ ) の場合は  $\Delta H = -36.07 \text{ kJ/mol}$  である。(2) の水性ガスシフト反応も発熱反応であって、 $\Delta H = -41.12 \text{ kJ/mol}$  である。従って、改質反応を開始させるために燃料改質器 (5) 又は原料ガス (原燃料、酸素又は空気、並びに水蒸気) を所定温度まで加熱する必要があるものの、反応が始まった後は、反応を維持するのに必要な熱が反応熱によって得られ、外部からの加熱量を少なくすることができ、ひいては外部加熱を不要にすることができる。

【0018】

また、(1) の部分酸化反応によって生ずる CO が (2) の水性ガスシフト反応によって酸化されるため、当該燃料改質器 (5) から燃料電池へ向けて送られる改質ガスの CO 濃度が低くなる。従って、CO 変成器 (CO を水性ガスシフト反応によって酸化させる) や CO 選択酸化反応器を設ける場合でも、それらの負担が小さくなり、それらの小型化が図れる。

## 【0019】

上記燃料改質器（５）の出口ガス中のＣＯに対するＣＯ<sub>2</sub>の比であるＣＯ<sub>2</sub>／ＣＯ比が０．２以上となるように上記水性ガスシフト反応を調整すれば、水素の収率を高め、かつ後段のＣＯ変成器の負荷を減らすことができる。

## 【0020】

この点は後述する実施例でさらに明らかになるが、ＣＯ<sub>2</sub>／ＣＯ比が高いということは、水性ガスシフト反応が進んでいるということであり、それにより、水素が発生するからである。

## 【0021】

上記ＣＯ<sub>2</sub>／ＣＯ比の増大、すなわち、水性ガスシフト反応の進行には、上記燃料改質器（５）に対する原燃料と水蒸気との供給割合が関係し、原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比Ｈ<sub>2</sub>Ｏ／Ｃが０．５以上となるようにすることが好ましい。

## 【0022】

本発明では水蒸気は水性ガスシフト反応のために添加されるものであり、Ｈ<sub>2</sub>Ｏ／Ｃ比が高くなると、それによって水性ガスシフト反応が良く進行することになる。当該比が０．５未満であれば、水性ガスシフト反応が十分に促進されず、得られるガスのＣＯ濃度が高くなるため、ＣＯ変成器の小型化が図れない。また、水素の収率も向上しない。

## 【0023】

また、このように当該Ｈ<sub>2</sub>Ｏ／Ｃ比を０．５以上にすることにより、水性ガスシフト反応によって改質ガスのＣＯ濃度が確実に低下するから、ＣＯ変成器の過昇温を防止することができる。すなわち、改質ガス中のＣＯ濃度が高い場合、該変成器はそこでの水性ガスシフト反応によって温度が過度に上昇し（例えば、変成器入口ガス温度よりも１００Ｋ以上高温になり）、触媒のシンタリングないしは早期劣化を招くことがあるが、これが防止される。

## 【0024】

上記Ｈ<sub>2</sub>Ｏ／Ｃ比は３以下であることが好ましい。この比を高めること、すなわち、水蒸気量を多くすることは上記水性ガスシフト反応を促進する上では有利

になるが、水蒸気量を増やすためにはそれだけ多くの熱量を必要とし、システム全体としてみたときのエネルギー効率が低下する。そのために、当該比を 3 以下にするものである。

## 【 0 0 2 5 】

上記燃料改質器 (5) の出口ガス温度は 8 0 0 °C 以下であることが好ましい。上述の如く部分酸化反応及び水性ガスシフト反応は発熱反応であるから、吸熱反応である水蒸気改質反応の場合とは違って当該反応温度が高くなり過ぎると、反応の進行に不利になるためである。当該出口ガス温度の下限は 4 5 0 °C 程度が好ましい。これよりも低温になると、部分酸化反応及び水性ガスシフト反応が進み難くなるためである。

## 【 0 0 2 6 】

上記燃料改質器 (5) に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比  $O_2 / C$  が上記部分酸化反応における  $O_2 / C$  量論比の 0. 9 倍以上となるようにすることが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

ここで、上記部分酸化反応における  $O_2 / C$  量論比は、上記 (1) 式から明らかなように 0. 5 であるから、当該  $O_2 / C$  比は 0. 4 5 以上ということになる。これにより、当該燃料改質器 (5) に供給する原料ガスの流速 (空間速度) が高い場合でも、燃料転化率 (改質率) を高いものにすることができる。

## 【 0 0 2 8 】

なお、当該比の下限を上記量論比よりも低くすると、原燃料の一部が水蒸気改質反応を起こす可能性があるが、その割合は僅かであり、主反応たる部分酸化反応に及ぼす熱的影響 (温度低下) は問題にならない。

## 【 0 0 2 9 】

水蒸気改質反応をできるだけ生じないようにするには、当該比を上記量論比よりも大きく、すなわち、0. 5 よりも大きくすればよい。但し、当該比が大きくなり過ぎると、完全酸化反応を生じ易くなって水素の収率が低下するから、当該比の上限は上記  $O_2 / C$  量論比の 1. 5 倍、すなわち、0. 7 5 程度にすることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

上記炭化水素系の原燃料としては、上記メタンの他、プロパン、天然ガス（LNGを含む）、ナフサ、灯油、液化石油ガス（LPG）、都市ガス等を採用することができる。

## 【 0 0 3 1 】

部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（27）の触媒金属としては、ロジウム及びルテニウムが好ましい。これらの触媒金属は、担体（サポート）に対して金属単体の形で担持させても合金の形で担持させても、化合物、例えば酸化物の形で担持させたものであってもよい。また、2種以上の触媒金属（例えばロジウムとルテニウムの2種）を同じ担体に担持させたものであっても、それぞれ別個の担体に担持された2種以上の触媒金属の混合物であってもよい。

## 【 0 0 3 2 】

担体としては、比表面積の大きな無機多孔質体が好ましく、例えばアルミナが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

上記担体に触媒金属を担持させてなる触媒（27）は、ペレット状で燃料改質器（5）に充填することができ、また、バインダによってモノリス担体、例えばハニカム状のものに担持させるようにすることができる。

## 【 0 0 3 4 】

上記原料ガスのうち酸素（又は空気）及び水蒸気は、各々の供給源を別個に設けて燃料改質器（5）に供給することができるが、燃料電池の排ガスをそれらに利用することもできる。すなわち、燃料電池の酸素極から排出されるガスには、電池反応に使用されなかった酸素と、電池反応によって生成する水蒸気とが含まれている。そこで、この酸素極の排ガスを上記燃料改質器（5）に対して供給する排ガス供給手段を設けるようにすれば、上記酸素（又は空気）供給源、水蒸気供給源及びそれらの供給管を省略することが可能になり、燃料電池システムの構成が簡素になる。但し、酸素（又は空気）や水蒸気の補給手段を別に設けて、上記酸素極の排ガスに補給するようにしてもよい。

## 【 0 0 3 5 】

また、上記燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段を設ければ、それによって上記燃料改質器（５）に供給される排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度を所定範囲になるように調節することができる。

## 【００３６】

すなわち、燃料電池における燃料（水素）利用率及び酸素（空気）利用率は、該燃料電池の負荷（電力使用量）によって変動する。つまり、燃料電池に対する燃料流入量及び酸素流入量を一定にしたとき、該電池の出力電流値を変化させれば、電池反応によって消費される水素及び酸素の量が増加し、それに伴って発生する水蒸気量も変化する。従って、この出力電流値を調節することにより、燃料改質に適した所定酸素濃度及び水蒸気濃度の排ガスを燃料改質器（５）に供給することができる。

## 【００３７】

上記燃料電池は、その酸素利用率が 0.4～0.75（供給酸素量の 40～75%）となるように出力電流を調節することが好ましい。これにより、燃料改質器（５）の原料ガスの  $H_2O/C$  比を 0.67～3.0 程度に調節することができる。

## 【００３８】

すなわち、燃料電池では理論的には酸素消費量の 2 倍の水蒸気が発生するから（ $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ ）、酸素利用率が 0.4 のときは、その倍の 0.8 相当の水蒸気が発生し、残存酸素量は 0.6 相当量になる。従って、当該排ガスの  $H_2O/O_2$  比は（0.8/0.6）となる。この排ガスの燃料改質器（５）への供給量を原料ガスの  $O_2/C$  比が化学量論比である 0.5 となるように調節すれば、この原料ガスの  $H_2O/C$  比は次のようになる。

## 【００３９】

$$H_2O/C \text{ 比} = 0.5 \times (0.8 / 0.6) = \text{約} 0.67$$

同様に酸素利用率 0.75 の場合を計算すると、次のようになる。

## 【００４０】

$$H_2O/C \text{ 比} = 0.5 \times (1.5 / 0.25) = 3$$

上述の如く上記燃料改質器によれば、CO 濃度の低い改質ガスが得られるが、

そのCO濃度をさらに低下させるために、CO高温変成器、CO低温変成器及びCO部分酸化反応器のうちの少なくとも1つを設け、それを通過させて燃料電池に供給するようにすることができる。

## 【0041】

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、燃料改質器(5)と燃料電池とを備える燃料電池システムにおいて、燃料改質器(5)には炭化水素系原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒(27)を設けるとともに、この燃料改質器(5)内において当該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように当該改質器(5)に水蒸気を供給する水蒸気供給手段を備えているから、部分酸化反応と水性ガスシフト反応によって水素の収率を高めることができるとともに、燃料の改質反応を維持するための外部加熱手段を小型にすることができ、若しくはこの外部加熱手段を省略することができ、しかも、改質ガス中のCO濃度が低下し、CO濃度低減のための後処理装置の小型化が図れる。

## 【0042】

また、上記燃料改質器(5)の出口ガス中の $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比が0.2以上となるように上記水性ガスシフト反応を調整すれば、水素の収率を高める上で有利になり、上記燃料改質器(5)に供給する $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比を0.5以上となるようにするものによれば、水性ガスシフト反応を起こして水素収率を高める上で有利になる。

## 【0043】

また、上記燃料改質器(5)の出口ガス温度を800℃以下にすれば、部分酸化反応及び水性ガスシフト反応を効率良く進める上で有利になる。

## 【0044】

上記燃料改質器(5)に供給する原料ガスの $\text{O}_2/\text{C}$ 比を上記部分酸化反応における $\text{O}_2/\text{C}$ 量論比の0.9倍以上となるようにすれば、燃料転化率(改質率)を高いものにする上で有利になる。

## 【0045】

また、上記 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比の上限を3.0にすれば、エネルギーロスを少なくす

ることができ、上記 $O_2/C$ 比を上記 $O_2/C$ 量論比の1.5倍以下にすれば、原燃料が完全燃焼することを防止し、燃料の改質効率を高く維持する上で有利になる。

【0046】

上記燃料改質器(5)の触媒(27)として、ロジウム又はルテニウムを含有するものを用いれば、上記部分酸化反応を進める上で有利になる。

【0047】

燃料電池の酸素極の排ガスを上記燃料改質器(5)に改質用ガスとして供給すれば、酸素(又は空気)の供給源、水蒸気供給源及びそれらの供給管を省略することが可能になり、燃料電池システムの構成を簡素なものにする上で有利になる。その場合、燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段を設ければ、上記燃料改質器(5)に供給される排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度を燃料改質に適した所定範囲になるように調節することが容易になる。

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0049】

＜燃料電池システムの全体説明＞

図1に示す燃料電池システム構成において、1は触媒電極である酸素極(カソード)2と同じく触媒電極である水素極(アノード)3とを有する固体高分子電解質型の燃料電池であり、酸素極2には空気圧縮機4が空気供給管10によって接続され、水素極3には燃料改質器5が改質ガス供給管20によって接続されている。改質ガス供給管20には、第1熱交換器6、CO高温変成器7、第2熱交換器8、CO低温変成器9、第3熱交換器11、CO選択酸化反応器12及び第4熱交換器13が、燃料電池1に向かって順に設けられている。

【0050】

燃料改質器5には原燃料源(都市ガス)14が原料ガス供給管30によって接続されている。この原料ガス供給管30にはガス圧縮機15及び脱硫器16が燃料改質器5に向かって順に設けられている。また、燃料改質器5には、上記空気

圧縮機 4 から部分酸化反応用の空気を供給すべく上記空気供給管 10 から分岐した管が接続されているとともに、水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく水タンク 17 が供給管 40 によって接続されている。水供給管 40 にはポンプ 18 が設けられている。

## 【0051】

原燃料源 14 からの原燃料、空気圧縮機 4 からの空気及び水タンク 17 からの水蒸気は燃焼器 19 によって加熱して燃料改質器 5 に供給できるようになっている。また、改質ガス供給管 20 の第 1 熱交換器 6 の上流部位には水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく上記水供給管 40 から分岐した管が接続されている。改質ガス供給管 20 の第 3 熱交換器 11 の上流部位には選択酸化反応器 12 のための空気を供給すべく上記空気供給管 10 から分岐した管が接続されている。

## 【0052】

燃料電池 1 の酸素極 2 の排ガス及び水素極 3 の排ガスは、気水分離器 21, 22 に通した後に合流させて燃焼用ガスとしてガス管 50 により燃焼器 19 に送るように構成されている。酸素極 2 の排ガスは弁 23 によって大気に適宜排出できるようになっている。上記ガス管 50 は、上記第 4 熱交換器 13、第 3 熱交換器 11 及び第 2 熱交換器 8 を順に通るように配管されており、排ガスは各熱交換器における改質ガスとの熱交換によって加熱されて燃焼器 19 に供給されるようになっている。従って、改質ガスは逆に各熱交換器で冷却されて燃料電池 1 に送られることになる。第 1 熱交換器 6 には別の冷却水管 24 が通されていて、改質ガスはその冷却水との熱交換によって冷却されるようになっている。

## 【0053】

上記燃料改質器 5 には部分酸化反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Ru}$  又は  $\text{Rh}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒) が充填され、 $\text{CO}$  高温変成器 7 には高温 ( $400^\circ\text{C}$  前後) での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が充填され、 $\text{CO}$  低温変成器 9 には低温 ( $180^\circ\text{C}$  前後) での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒 ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) が充填され、 $\text{CO}$  選択酸化反応器 12 には  $\text{CO}$  の選択酸化反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Ru}$  又は  $\text{Pt}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又はゼオ



ライトに担持させてなる触媒)が充填され、燃焼器 19 には燃焼触媒が充填されている。また、燃料改質器 5 には予熱用の電気ヒータが設けられている。

#### 【0054】

図 2 は燃料改質器 5 と燃焼器 19 とを一体にした反応装置 25 を示す。同図の反応装置 25 においては、上部の燃料改質器 5 と下部の燃焼器 19 との間に電気ヒータ 26 が組み込まれている。燃料改質器 5 の部位にはハニカム状のモノリス担体に触媒を担持させたハニカム触媒 27 が装填されている。燃焼器 19 の部位には燃焼触媒 28 が充填されており、この燃焼器 19 の触媒充填部を貫通するように原料ガス通路 29 が下端の原料ガス入口 31 から電気ヒータ配設部に延びている。また、同図において、32 は改質ガスの出口、33 は燃料電池 1 からの排ガスの入口、34 は燃焼排ガスの出口である。

#### 【0055】

上記燃料電池システムにおいては、その起動時には燃料改質器 5 の温度が低いために電気ヒータが作動されて触媒が活性を呈する温度になるまで、例えば 460℃程度まで加熱される。起動後は電気ヒータは停止され、原料ガス(原燃料、空気及び水蒸気の混合ガス)が燃焼器 19 で予熱されるだけになる。原料ガスは、 $\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ 比が 0.5~3 になるように、 $\text{O}_2 / \text{C}$ 比が 0.45~0.75 になるように、原燃料、空気及び水蒸気の供給量が調整され、また、燃料改質器 5 の出口ガス温度は 800℃以上に上昇しないように別途調整される。最も好ましい操作条件は、上記  $\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ 比が 1.0、 $\text{O}_2 / \text{C}$ 比が 0.52~0.60 (好ましくは 0.56)、燃料改質器 5 の出口ガス温度が 720℃、燃料改質器 5 の出口ガスの  $\text{CO}_2 / \text{CO}$ 比が 0.4 というものである。

#### 【0056】

原燃料は脱硫された後に空気及び噴霧水と共に電気ヒータ又は燃焼器 19 によって加熱されて燃料改質器 5 の触媒に供給される。この加熱によって噴霧水は水蒸気になる。燃料改質器 5 の触媒上では原燃料の部分酸化反応が起こり、水素と  $\text{CO}$  とが生成する((1)式参照)。この燃料改質器 5 内には水蒸気が存在するため、同時に水性ガスシフト反応が起こって水素と二酸化炭素とが生成し、 $\text{CO}$  濃度が低下する((2)式参照)。

## 【0057】

燃料改質器 5 を出た改質ガスは、第 1 熱交換器 6 によって 400℃ 程度まで温度が下がって CO 高温変成器 7 へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらに CO 濃度が低下する。CO 高温変成器 7 を出た改質ガスは第 2 熱交換器 8 によって 180℃ 程度まで温度が下がって CO 低温変成器 9 へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらに CO 濃度が低下する。CO 低温変成器 9 を出た改質ガスは第 3 熱交換器 11 によって 140℃ 程度まで温度が下がって CO 選択酸化反応器 12 へ送られ、その触媒上で生ずる CO の選択酸化反応によって CO 濃度がさらに低下する。CO 選択酸化反応器 12 を出た改質ガスは第 4 熱交換器 13 によって 80℃ 程度まで温度が下がって燃料電池 1 の水素極 3 に入る。

## 【0058】

燃料電池 1 では水素極 3 の電極表面で  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 、酸素極 2 の電極表面で  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  の電池反応を起こす。従って、酸素極 2 の排ガスには電池反応に使われなかった余剰空気と電池反応によって生じた水蒸気とが含まれる。一方、水素極 3 の排ガスには電池反応に使用されなかった水素、未改質の原燃料、空気及び水蒸気が含まれる。

## 【0059】

酸素極 2 及び水素極 3 の各排ガスは気水分離器 21, 22 を通って合流し、第 4 熱交換器 13、第 3 熱交換器 11 及び第 2 熱交換器 8 によって熱交換により加熱されて燃焼器 19 に送られる。この排ガスには含まれている水素及び酸素は、燃焼器 19 において燃焼触媒の作用によって反応し、その反応熱が原料ガスの予熱源となり、また、この排ガスに含まれている未改質の原料も同時に燃焼して予熱源となる。

## 【0060】

<  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比と  $\text{CO}_2/\text{CO}$  比と水素収量比との関係 >

図 3 には燃料改質器 5 に導入される原料ガスの  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比（原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比）と、燃料改質器 5 から出る改質ガスの  $\text{CO}_2/\text{CO}$  比（改質器出口ガス中の CO に対する  $\text{CO}_2$  の比）と、該燃料改質器 5

による水素収量比 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比が 0.5 であるときの水素収量を 1 とする比) との関係が示されている。燃料改質器 5 の運転条件は、その入口ガス温度が 460℃、 $\text{O}_2/\text{C}$  比 (原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比) が 0.56、ガス圧が 150 kPa というものである。

## 【0061】

同図によれば、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比が増大するにつれて  $\text{CO}_2/\text{CO}$  比が増大している。 $\text{CO}_2/\text{CO}$  比が大きいということは燃料改質器 5 において  $\text{CO}$  が  $\text{CO}_2$  に変化しているということである。この変化の原因としては、原燃料の完全酸化反応と  $\text{CO}$  の水性ガスシフト反応とが考えられるが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比の増大、すなわち、水蒸気量が増えることによって完全酸化反応が進み易くなることは考えられないから、燃料改質器 5 において水蒸気の添加により水性ガスシフト反応が効率良く進んだことがわかる。

## 【0062】

そうして、同図から、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  比を 0.5 以上にすれば水素収量が増大すること、また、この水素収量の増大のためには  $\text{CO}_2/\text{CO}$  比が 0.2 以上になるように、燃料改質器 5 における水性ガスシフト反応を調整すればよいこと、つまり原料ガス組成、反応温度等を調整すればよいことがわかる。

## 【0063】

＜燃料改質器の触媒の種類が改質ガス組成に与える影響＞

燃料改質器 5 に使用する触媒の種類を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器 5 の入口ガス組成 (原料ガス組成) と出口ガス組成 (改質ガス組成) との関係を表 1 に示す。触媒の種類は、 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ni}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒)、 $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Rh}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒) 及び  $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ru}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒) の 3 種である。

## 【0064】

【表 1】

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>		0.3071
	N <sub>2</sub>	0.4637	0.4728
	CH <sub>4</sub>	0.2200	0.0549
	CO		0.1063
	CO <sub>2</sub>		0.0590
	O <sub>2</sub>	0.1233	
	H <sub>2</sub> O	0.1931	
	SV(h <sup>-1</sup> )	143000	
Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>		0.3704
	N <sub>2</sub>	0.4638	0.4301
	CH <sub>4</sub>	0.2199	0.0168
	CO		0.1261
	CO <sub>2</sub>		0.0566
	O <sub>2</sub>	0.1233	
	H <sub>2</sub> O	0.1930	
	SV(h <sup>-1</sup> )	143000	
Ru-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>		0.3649
	N <sub>2</sub>	0.4638	0.4330
	CH <sub>4</sub>	0.2199	0.0215
	CO		0.1211
	CO <sub>2</sub>		0.0596
	O <sub>2</sub>	0.1233	
	H <sub>2</sub> O	0.1930	
	SV(h <sup>-1</sup> )	143000	

【0065】

同表によれば、Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒及びRu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒ではメタンの水素

への転化率が高いが、 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒ではその転化率が低い。これから、燃料改質器5には $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒又は $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることが好ましいことがわかる。

【0066】

＜ $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒において $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比が改質ガス組成に与える影響＞

燃料改質器5に $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を採用し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器5の入口ガス組成（原料ガス組成）と出口ガス組成（改質ガス組成）との関係を表2に示す。

【0067】

【表2】

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
$\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2$		0.3913
	$\text{N}_2$	0.4637	0.4161
	$\text{CH}_4$	0.2199	0.0086
	$\text{CO}$		0.1175
	$\text{CO}_2$		0.0665
	$\text{O}_2$	0.1233	
	$\text{H}_2\text{O}$	0.1931	
	$\text{SV}(\text{h}^{-1})$	29000	
	$\text{H}_2$		0.4121
	$\text{N}_2$	0.3758	0.4029
	$\text{CH}_4$	0.1781	0.0073
	$\text{CO}$		0.0805
	$\text{CO}_2$		0.0973
	$\text{O}_2$	0.0999	
	$\text{H}_2\text{O}$	0.3462	
	$\text{SV}(\text{h}^{-1})$	29000	

【0068】

同表によれば、 $H_2O/C$ 比が大きくなることによって $CO_2/CO$ 比が増大し、また、水素収量が増えている。これは図3に示す結果と符合する。

【0069】

#### ＜燃料電池システムの別の実施形態＞

図4には燃料電池システムの別の実施形態が示されている。先のシステムとの相違点は、燃料改質器5に対して空気圧縮機4の空気及び水タンク17の水を導入することに代えて酸素極2の排ガスを供給管35によって供給する点、電気負荷36に対して燃料電池1と別の電源37とを並列に接続し、燃料電池1の出力電流値を調節する電力調節器38を設けた点、空気供給管10から原料ガス供給管30に向かって延設した分岐管に流量調節弁39を設けて空気補給手段を構成した点である。

【0070】

すなわち、上述の如く酸素極2の排ガスには水蒸気及び未使用の空気が含まれているから、この排ガスを燃料改質器5に原燃料改質用のガスとして用い、この排ガスの組成を燃料改質に適するものにするために電力調節器38を設けたものである。電力調節器38による燃料電池1の出力電流値の調節により、この燃料電池1の水素及び空気の利用率が変わり、酸素極2の排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度が変化することになる。この調節によって不足する電力は別の電源37によって補われることになる。

【0071】

燃料電池1における水素の使用量が $1\text{ L/min.}$  ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ 気圧}$ ) のときにその利用率が $100\%$ であるとする、そのときの出力電流値Aは理論的には次のようになる。

【0072】

$$A = 2 n F$$

$$= 143 \text{ (アンペア)}$$

$$(A; C \text{ (クーロン) / sec, } n: \text{モル/sec, } F: \text{ファラデー定数})$$

従って、出力電流値を上記理論値よりも下げると水素利用率（燃料利用率）及び空気利用率が低下することになる。この場合、空気利用率は例えば $0.4 \sim 0$

、75の範囲で調節することになる。

【0073】

また、空気利用率を高めた場合に不足する空気は空気圧縮機4からの空気を流量調節弁39によって導入して補うことになる。

【0074】

＜燃料利用率と燃料転化率との関係＞

図5は原燃料源14から供給される原燃料のうち未改質の原燃料及び未使用の水素を燃料ガスの予熱に使用する燃料電池システムにおいて、エネルギー効率が最も高くなる、燃料電池1の燃料利用率と燃料改質器5の燃料転化率との関係をグラフにしたものである。

【0075】

例えば、燃料転化率は0.94のときに最もエネルギー効率の高い燃料利用率は0.98となる。この例では原燃料のうちの改質されなかった残り6%の原燃料と、改質ガス中の電池反応に利用されなかった残り2%の水素とが原料ガスの予熱に利用されることになる。

【0076】

なお、上記各実施形態では、燃焼器19を設けて、燃料電池1の排ガスを原料ガスの予熱に利用するようにしたが、燃焼器19を省略し、この排ガスを触媒で燃焼させて他の熱源とすることができる。燃料改質器5で生ずる部分酸化反応及び水性ガスシフト反応がいずれも発熱反応であるから、起動時に電気ヒータによって燃料改質器5を反応温度まで高めた後は、それらの反応熱で反応温度が維持されるからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態に係る燃料電池システムの構成図。

【図2】

同システムの燃料改質器及び燃焼器の構造を示す断面図。

【図3】

原料ガスの $H_2O/C$ 比と改質ガスの $CO_2/CO$ 比と水素収量比との関係を示

すグラフ図。

【図 4】

本発明の別の実施形態に係る燃料電池システムの構成図。

【図 5】

燃料電池システムのエネルギー効率が最も高くなる燃料利用率と燃料転化率との関係を示すグラフ図。

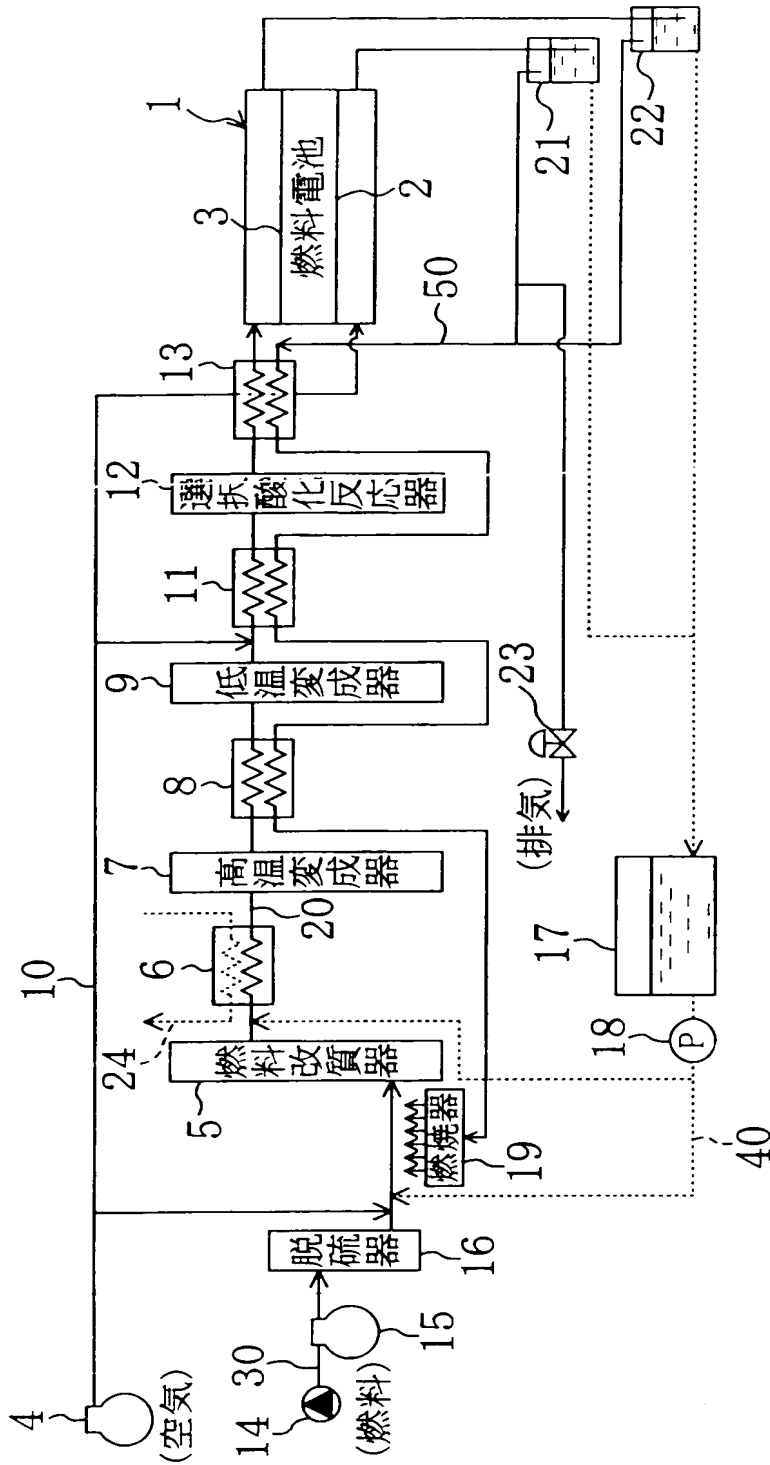
【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 酸素極
- 3 水素極
- 4 空気圧縮機（空気源）
- 5 燃料改質器
- 7 CO 高温変成器
- 1 4 水タンク（水蒸気源）
- 2 7 触媒
- 3 5 排ガス供給管（排ガス供給手段）
- 3 8 電力調節器（出力電流調節手段）
- 3 9 流量調節弁（空気補給手段）
- 4 0 水供給管（水蒸気供給手段）

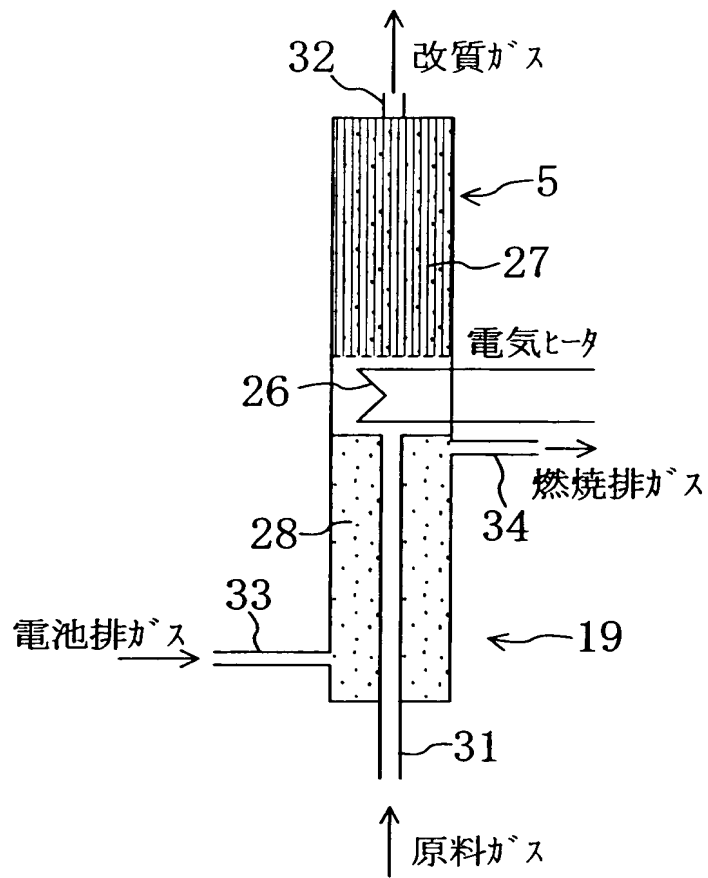


【書類名】 図面

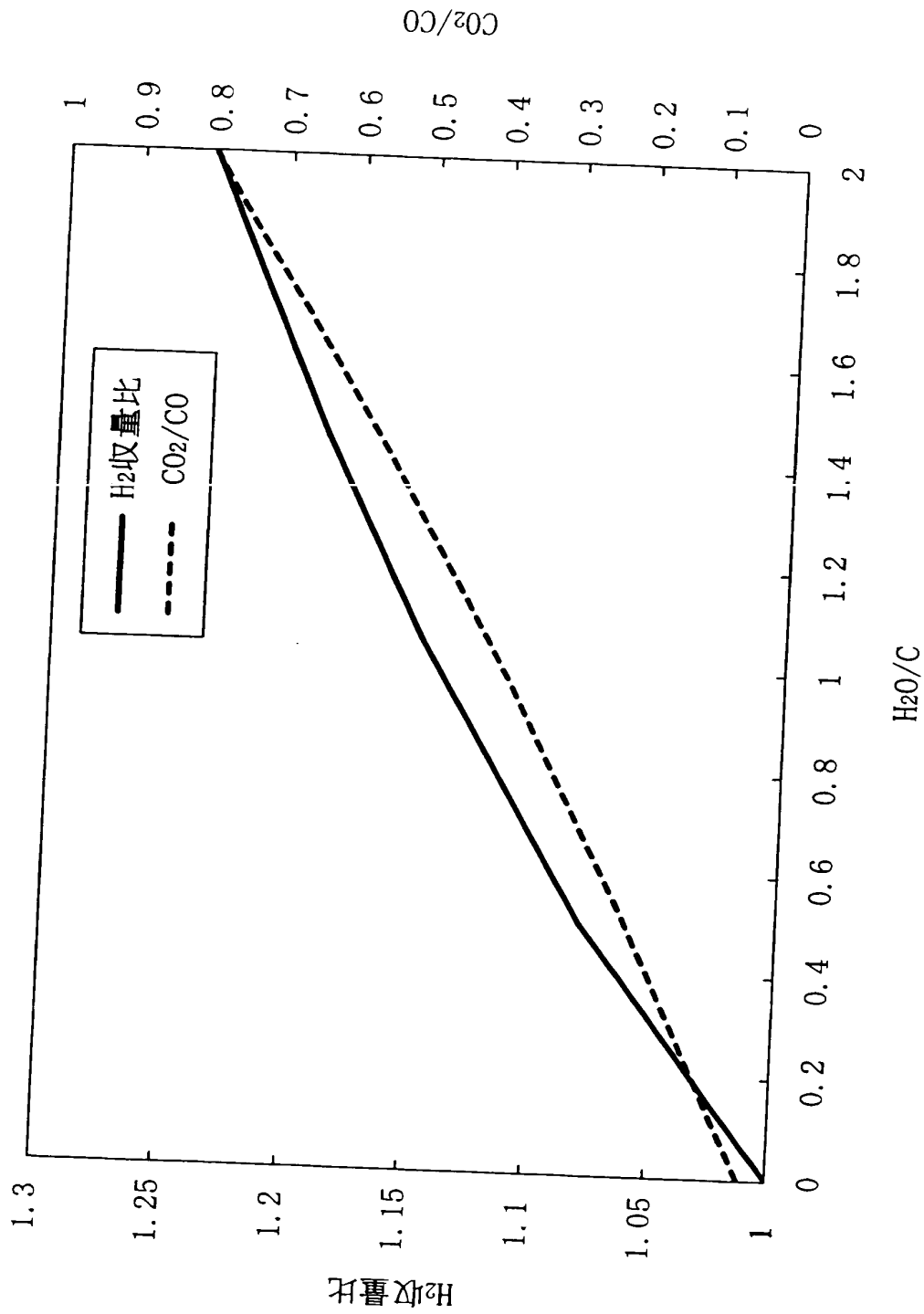
【図 1】



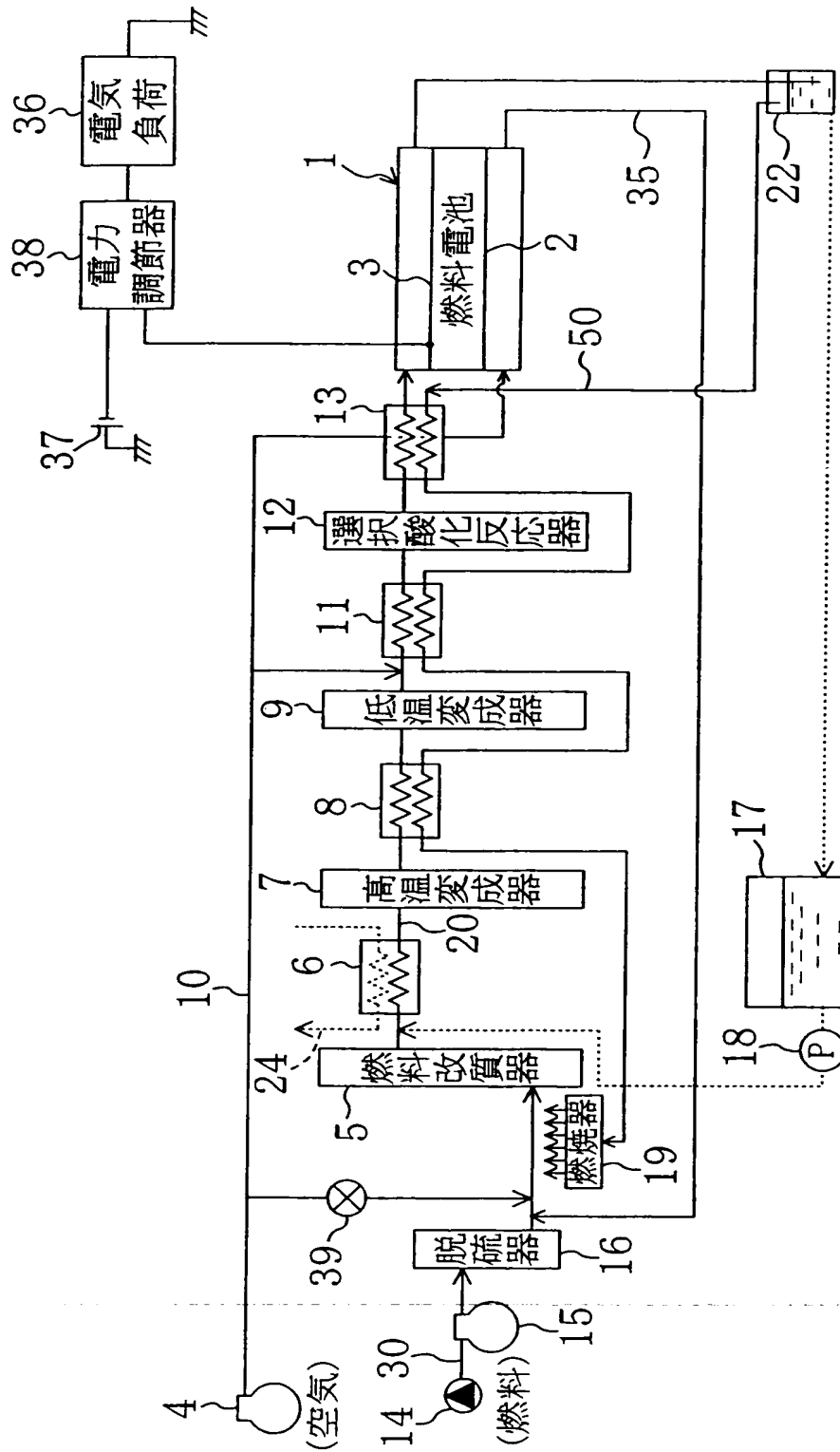
【図 2】



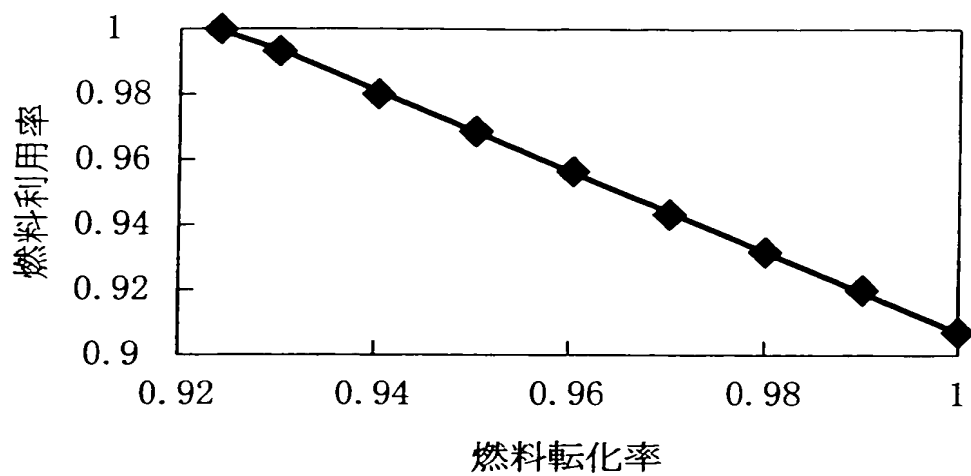
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池システムの燃料改質器 5 において改質ガスの CO 濃度を低減するとともに、改質反応維持のための外部加熱手段を不要にする。

【解決手段】 燃料改質器 5 に原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒を設けるとともに、水蒸気を導入し、この燃料改質器 5 内において部分酸化反応と水性ガスシフト反応とを生ずるようにする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社





日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

06.09.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

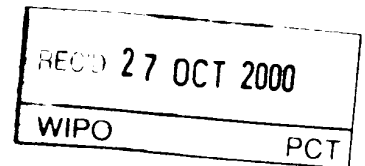
1999年 9月10日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第257196号

出願人  
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社



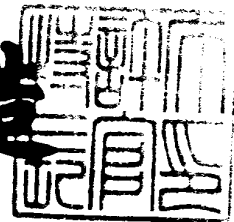
EKV

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083183

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 SD991113  
 【提出日】 平成11年 9月10日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 C01B 3/38  
 H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 松井 伸樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 池上 周司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 岡本 康令

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市金岡町 1 3 0 4 番地 ダイキン工業株式会社  
 堺製作所 金岡工場内

【氏名】 米本 和生

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素ガス生成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置であって、

上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（27）が設けられた燃料改質器（5）を備え、

上記触媒上において上記部分酸化反応を生じ、該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように、上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 $O_2 / C$ が上記部分酸化反応における $O_2 / C$ 量論比の0.9倍以上となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 $H_2O / C$ が0.5以上となるようにされていることを特徴とする水素ガス生成装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載されている水素ガス発生装置において、

上記燃料改質器（5）の出口ガス中のCOに対する $CO_2$ の比 $CO_2 / CO$ が0.2以上となるように上記水性ガスシフト反応が調整されていることを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載されている水素ガス発生装置に上記 $H_2O / C$ 比が3以下であることを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載されている水素ガス発生装置において、

上記燃料改質器（5）の出口ガス温度が800℃以下であることを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載されている水素ガス発生装置において、

上記 $O_2 / C$ 比が上記部分酸化反応における $O_2 / C$ 量論比よりも大になるようにされていることを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項 6】 請求項 5 に記載されている水素ガス発生装置において、

上記 $O_2$  / C比が上記 $O_2$  / C量論比の1.5倍以下であることを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれか一に記載されている水素ガス発生装置において、

上記触媒(27)の活性点がロジウム及びルテニウムの少なくとも一方によって形成されていることを特徴とする水素ガス発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水素ガス発生装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素は炭化水素又はメタノールを改質することによって生成することができ、このような改質によって水素を生成する水素ガス発生装置は、燃料電池、水素エンジン等に使用することができる。

【0003】

特公昭58-57361号公報には、ロジウム触媒の存在下、炭化水素に、空気、又は空気と酸素、又は空気と水蒸気を作用させ、部分酸化法によって水素及びCO(一酸化炭素)を得ることが記載されている。反応温度は690~900℃である。空気及び酸素は炭化水素の酸化剤として用いられ、水蒸気は酸化反応で酸化されずに残る燃料から水蒸気改質反応で水素を生成する目的に用いられている。従って、炭化水素に空気と水蒸気とを作用させたときにロジウム触媒上で生ずる反応は部分酸化反応と水蒸気改質反応である。

【0004】

特開昭54-76602号公報には、815~1930℃及び1~250絶対気圧の条件下において、炭化水素に自由酸素を含むガスを作用させ、部分酸化によって水素とCOとを生成する方法が記載され、また、その際に水蒸気を温度モデレータ、炭化水素燃料の予熱、分散、移動のために添加することが記載されている。

## 【0005】

特開平 6-92603 号公報には、炭化水素と酸素含有ガスと水蒸気とを、触媒の存在下、2~100 パールの圧力、750~1200℃（好ましくは1000~1200℃）の温度で部分酸化反応させることにより、水素とCOとを生成することが記載されている。

## 【0006】

特開平 7-57756 号公報には、触媒の存在下、炭化水素に水蒸気を作用させ、水蒸気改質反応によって水素及びCOを生成する燃料改質器に、酸素を導くことによって炭化水素の部分酸化反応を同時に起こさせるようにした水素ガス発生装置が記載されている。これは、水蒸気改質反応が吸熱反応であるから、発熱反応である部分酸化反応を利用して水蒸気改質反応に必要な熱を補うというものである。

## 【0007】

特開平 10-308230 号公報には、触媒の存在下、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質する燃料改質器と、この改質の際に生成するCOを水性ガスシフト反応によって酸化させるCO変成器と、さらに残存するCOを選択酸化させる選択酸化器とを備えた燃料電池発電装置が記載されている。また、上記部分酸化反応に対して活性を呈する触媒の他に炭化水素の水蒸気改質反応に対して活性を呈する触媒を上記燃料改質器に充填するとともに、この改質器に炭化水素、酸素及び水蒸気を供給することにより、炭化水素の部分酸化反応と水蒸気改質反応とによって水素を生成することも記載されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述の通り、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質するに当たり、触媒の存在下で炭化水素に酸素及び水蒸気を作用させることは知られているが、その水蒸気は吸熱反応である水蒸気分解反応や水蒸気改質反応を得るために、あるいは温度調節等のために添加されている。これでは、改質反応を維持するために燃料改質器に伝熱面積の大きな外部加熱手段を設ける必要があるとともに、炭化水素の部分酸化反応や水蒸気改質反応によって同時に比較的多量のCOが生成する

。従って、COの存在が問題になる場合にはこのCOを酸化除去する大型の変成器を別に必要とする。

【0009】

なお、上記特開平 7 - 5 7 7 5 6 号公報や特開平 1 0 - 3 0 8 2 3 0 号公報に記載されているように、水蒸気改質反応による吸熱分を部分酸化反応による発熱で補うことにより、外部加熱手段を不要にするという考え方もあるが、メタンの場合、水蒸気改質反応の反応熱は約 2 0 5 k J / モル (吸熱) であるのに対して、部分酸化反応の反応熱は約 3 6 k J / モルであって、その熱量差が大きい。従って、主として水蒸気改質反応を起こさせるために水蒸気を添加するという考え方では外部加熱手段をなくすことは実際には難しい。

【0010】

すなわち、本発明の課題は、上述の燃料改質反応を維持するために要求される外部加熱量を少なくすること、ひいては零にすることを課題の一つとする。

【0011】

また、本発明は、燃料の改質によって生ずるCO量を極力低減すること、そして、このことによりCO変成器の負担を軽減することも課題の一つとする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような課題に対して、部分酸化反応と水性ガスシフト反応とを逐次的に進行させようとしている。

【0013】

すなわち、本発明は、炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置であって、

上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒 (27) が設けられた燃料改質器 (5) を備え、

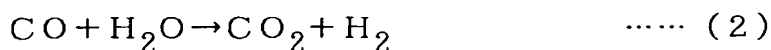
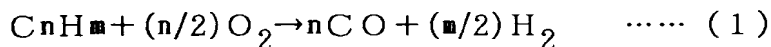
上記触媒上において上記部分酸化反応を生じ、該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように、上記燃料改質器 (5) に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比  $O_2 / C$  が上記部分酸化反応における  $O_2 / C$  量論比の 0

、9倍以上となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 $H_2O/C$ が0.5以上となるようにされていることを特徴とする。

【0014】

上記逐次反応を式で表せば次のようになる。

【0015】



(1)式が部分酸化反応であり、この反応によって目的とする水素が得られるとともに、同時に生ずるCOが(2)式の水性ガスシフト反応によって酸化され、その際に水素が発生する。原料ガスへの水蒸気の添加は(1)の部分酸化反応における燃料転化率には大きな影響を与えないが、その添加により(2)の水性ガスシフト反応を生じ易くなる(平衡が生成側に傾く)から、水素の収率が高くなる。

【0016】

(1)の部分酸化反応は発熱反応であり、原燃料 $C_nH_m$ がメタン( $CH_4$ )の場合は $\Delta H = -36.07 \text{ kJ/mol}$ である。(2)の水性ガスシフト反応も発熱反応であって、 $\Delta H = -41.12 \text{ kJ/mol}$ である。従って、改質反応を開始させるために燃料改質器(5)又は原料ガス(原燃料、酸素又は空気、並びに水蒸気)を所定温度まで加熱する必要があるものの、反応が始まった後は、反応を維持するのに必要な熱が反応熱によって得られ、外部からの加熱量を少なくすることができ、ひいては外部加熱を不要にすることができる。

【0017】

また、(1)の部分酸化反応によって生ずるCOが(2)の水性ガスシフト反応によって酸化されるため、当該燃料改質器(5)からCO変成器(COを水性ガスシフト反応によって酸化させる)へ送られる改質ガスのCO濃度が低くなる。従って、CO変成器やCO選択酸化反応器の負担が小さくなり、それらの小型化が図れる。

【0018】

上記 $O_2/C$ 比を上記部分酸化反応における $O_2/C$ 量論比の0.9倍以上と



なるようにするのは、これにより、当該燃料改質器（５）に供給する原料ガスの流速（空間速度）が高い場合でも、燃料転化率（改質率）を高いものにすることができからである。

【0019】

上記部分酸化反応における $O_2 / C$ 量論比は、上記（１）式から明らかなように０．５であるから、当該 $O_2 / C$ 比は０．４５以上ということになる。

【0020】

なお、当該比の下限を上記量論比よりも低くすると、原燃料の一部が水蒸気改質反応を起こす可能性があるが、その割合は僅かであり、主反応たる部分酸化反応に及ぼす熱的影響（温度低下）は問題にならない。

【0021】

水蒸気改質反応をできるだけ生じないようにするには、当該 $O_2 / C$ 比を上記量論比よりも大きく、すなわち、０．５よりも大きくすればよい。但し、当該比が大きくなり過ぎると、完全酸化反応を生じ易くなって水素の収率が低下するから、当該 $O_2 / C$ 比の上限は上記 $O_2 / C$ 量論比の１．５倍、すなわち、０．７５程度にすることが好ましい。

【0022】

上記 $H_2O / C$ 比を０．５以上となるようにするのは、上記水性ガスシフト反応を促進するためである。すなわち、本発明では水蒸気は水性ガスシフト反応のために添加されるものであり、 $H_2O / C$ 比が高くなると、それによって水性ガスシフト反応が良く進行することになる。当該比が０．５未満であれば、水性ガスシフト反応が十分に促進されず、得られるガスの $CO$ 濃度が高くなるため、 $CO$ 変成器の小型化が図れない。また、水素の収率も向上しない。

【0023】

また、このように当該 $H_2O / C$ 比を０．５以上にすることにより、水性ガスシフト反応によって改質ガスの $CO$ 濃度が確実に低下するから、改質ガス中の $CO$ 濃度を低減する $CO$ 変成器を設ける場合、その過昇温を防止することができる。すなわち、改質ガス中の $CO$ 濃度が高い場合、該変成器はそこでの水性ガスシフト反応によって温度が過度に上昇し（例えば、変成器入口ガス温度よりも１０

0 K以上高温になり)、触媒のシンタリングないしは早期劣化を招くことがあるが、これが防止される。

## 【0024】

上記 $H_2O$  / C比は3以下であることが好ましい。この比を高めること、すなわち、水蒸気量を多くすることは上記水性ガスシフト反応を促進する上では有利になるが、水蒸気量を増やすためにはそれだけ多くの熱量を必要とし、エネルギー効率が低下する。そのために、当該比を3以下にするものである。

## 【0025】

上記燃料改質器(5)の出口ガス中のCOに対する $CO_2$ の比である $CO_2$  / CO比が0.2以上となるように上記水性ガスシフト反応を調整することが好ましい。これにより、水素の収率を高めることができる。

## 【0026】

この点は後述する実施例でさらに明らかになるが、 $CO_2$  / CO比が高いということは、水性ガスシフト反応が進んでいるということであり、それにより、水素が発生するからである。

## 【0027】

上記燃料改質器(5)の出口ガス温度は800℃以下であることが好ましい。上述の如く部分酸化反応及び水性ガスシフト反応は発熱反応であるから、吸熱反応である水蒸気改質反応の場合とは違って当該反応温度が高くなり過ぎると、反応の進行に不利になるためである。当該温度の下限は450℃程度が好ましい。これよりも低温になると、部分酸化反応及び水性ガスシフト反応が進み難くなるためである。

## 【0028】

上記炭化水素系の原燃料としては、上記メタンの他、プロパン、天然ガス(LNGを含む)、ナフサ、灯油、液化石油ガス(LPG)、都市ガス等を採用することができる。

## 【0029】

部分酸化反応に対して活性を呈する触媒(27)の触媒金属としては、ロジウム及びルテニウムが好ましい。これらの触媒金属は、担体(サポート)に対して

金属単体の形で担持させても合金の形で担持させても、化合物、例えば酸化物の形で担持させたものであってもよい。また、2種以上の触媒金属（例えばロジウムとルテニウムの2種）を同じ担体に担持させたものであっても、それぞれ別個の担体に担持された2種以上の触媒金属の混合物であってもよい。

【0030】

担体としては、比表面積の大きな無機多孔質体が好ましく、例えばアルミナが好ましい。

【0031】

上記担体に触媒金属を担持させてなる触媒（27）は、ペレット状で燃料改質器（5）に充填することができ、また、バインダによってモノリス担体、例えばハニカム状のものに担持させるようにすることができる。

【0032】

上述の如く上記燃料改質器（5）によれば、CO濃度の低い改質ガスが得られるが、そのCO濃度をさらに低下させるために、CO高温変成器、CO低温変成器及びCO部分酸化反応器のうちの少なくとも1つを設けるようにしてもよい。

【0033】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、燃料改質器（5）には炭化水素系原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（27）を設けるとともに、原料ガスの $O_2/C$ 比を上記部分酸化反応における $O_2/C$ 量論比の0.9倍以上とし、且つ原料ガスの $H_2O/C$ 比が0.5以上となるようにして、当該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるようにしたから、部分酸化反応と水性ガスシフト反応によって水素の収率を高めることができるとともに、燃料の改質反応を維持するための外部加熱手段を小型にすることができ、若しくはこの外部加熱手段を省略することができ、しかも、改質ガス中のCO濃度が低下し、CO濃度低減のための後処理が容易になり、また、そのような後処理器の小型化が図れる。

【0034】

また、上記燃料改質器（5）の出口ガス中の $CO_2/CO$ 比が0.2以上とな

るように上記水性ガスシフト反応を調整すれば、水素の収率を高める上で有利になる。

## 【0035】

また、上記燃料改質器(5)の出口ガス温度を800℃以下にすれば、部分酸化反応及び水性ガスシフト反応を効率良く進める上で有利になる。

## 【0036】

また、上記 $H_2O/C$ 比の上限を3.0にすれば、エネルギーロスを少なくすることができ、上記 $O_2/C$ 比を上記 $O_2/C$ 量論比の1.5倍以下にすれば、原燃料が完全燃焼することを防止し、燃料の改質効率を高く維持する上で有利になる。

## 【0037】

上記燃料改質器(5)の触媒(27)として、ロジウム又はルテニウムを含有するものを用いれば、上記部分酸化反応を進める上で有利になる。

## 【0038】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。この実施形態は本発明に係る水素ガス発生装置を燃料電池システムに適用したものである。

## 【0039】

## ＜燃料電池システムの全体説明＞

図1に示す燃料電池システム構成において、1は触媒電極である酸素極(カソード)2と同じく触媒電極である水素極(アノード)3とを有する固体高分子電解質型の燃料電池であり、酸素極2には空気圧縮機4が空気供給管10によって接続され、水素極3には燃料改質器5が改質ガス供給管20によって接続されている。改質ガス供給管20には、第1熱交換器6、CO高温変成器7、第2熱交換器8、CO低温変成器9、第3熱交換器11、CO選択酸化反応器12及び第4熱交換器13が、燃料電池1に向かって順に設けられている。

## 【0040】

燃料改質器5には原燃料源(都市ガス)14が原料ガス供給管30によって接続されている。この原料ガス供給管30にはガス圧縮機15及び脱硫器16が燃

料改質器 5 に向かって順に設けられている。また、燃料改質器 5 には、上記空気圧縮機 4 から部分酸化反応用の空気を供給すべく上記空気供給管 1 0 から分岐した管が接続されているとともに、水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく水タンク 1 7 が供給管 4 0 によって接続されている。水供給管 4 0 にはポンプ 1 8 が設けられている。

## 【 0 0 4 1 】

原燃料源 1 4 からの原燃料、空気圧縮機 4 からの空気及び水タンク 1 7 からの水蒸気は燃焼器 1 9 によって加熱して燃料改質器 5 に供給できるようになっている。また、改質ガス供給管 2 0 の第 1 熱交換器 6 の上流部位には水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく上記水供給管 4 0 から分岐した管が接続されている。改質ガス供給管 2 0 の第 3 熱交換器 1 1 の上流部位には選択酸化反応器 1 2 のための空気を供給すべく上記空気供給管 1 0 から分岐した管が接続されている。

## 【 0 0 4 2 】

以上において、空気圧縮機 4、燃料改質器 5、CO 高温変成器 7、CO 低温変成器 9、選択酸化反応器 1 2、熱交換器 6、8、1 1、原燃料源 1 4、ガス圧縮機 1 5、脱硫器 1 6、水タンク 1 7、ポンプ 1 8、燃焼器 1 9 及び各配管 1 0、2 0、3 0、4 0 は、本発明に係る水素発生装置 6 0 を構成している。

## 【 0 0 4 3 】

燃料電池 1 の酸素極 2 の排ガス及び水素極 3 の排ガスは、気水分離器 2 1、2 2 に通した後に合流させて燃焼用ガスとしてガス管 5 0 により燃焼器 1 9 に送るように構成されている。酸素極 2 の排ガスは弁 2 3 によって大気に適宜排出できるようになっている。上記ガス管 5 0 は、上記第 4 熱交換器 1 3、第 3 熱交換器 1 1 及び第 2 熱交換器 8 を順に通るように配管されており、排ガスは各熱交換器における改質ガスとの熱交換によって加熱されて燃焼器 1 9 に供給されるようになっている。従って、改質ガスは逆に各熱交換器で冷却されて燃料電池 1 に送られることになる。第 1 熱交換器 6 には別の冷却水管 2 4 が通されていて、改質ガスはその冷却水との熱交換によって冷却されるようになっている。

## 【 0 0 4 4 】

上記燃料改質器 5 には部分酸化反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Ru}$  又は  $\text{Rh}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒) が充填され、 $\text{CO}$  高温変成器 7 には高温 ( $400^\circ\text{C}$  前後) での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が充填され、 $\text{CO}$  低温変成器 9 には低温 ( $180^\circ\text{C}$  前後) での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒 ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) が充填され、 $\text{CO}$  選択酸化反応器 12 には  $\text{CO}$  の選択酸化反応に活性を呈する触媒 ( $\text{Ru}$  又は  $\text{Pt}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又はゼオライトに担持させてなる触媒) が充填され、燃焼器 19 には燃焼触媒が充填されている。また、燃料改質器 5 には予熱用の電気ヒータが設けられている。

## 【0045】

図 2 は燃料改質器 5 と燃焼器 19 とを一体にした反応装置 25 を示す。同図の反応装置 25 においては、上部の燃料改質器 5 と下部の燃焼器 19 との間に電気ヒータ 26 が組み込まれている。燃料改質器 5 の部位にはハニカム状のモノリス担体に触媒を担持させたハニカム触媒 27 が装填されている。燃焼器 19 の部位には燃焼触媒 28 が充填されており、この燃焼器 19 の触媒充填部を貫通するように原料ガス通路 29 が下端の原料ガス入口 31 から電気ヒータ配設部に延びている。また、同図において、32 は改質ガスの出口、33 は燃料電池 1 からの排ガスの入口、34 は燃焼排ガスの出口である。

## 【0046】

上記燃料電池システムにおいては、その起動時には燃料改質器 5 の温度が低いために電気ヒータが作動されて触媒が活性を呈する温度になるまで、例えば  $460^\circ\text{C}$  程度まで加熱される。起動後は電気ヒータは停止され、原料ガス (原燃料、空気及び水蒸気の混合ガス) が燃焼器 19 で予熱されるだけになる。原料ガスは、 $\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  比が  $0.5 \sim 3$  になるように、 $\text{O}_2 / \text{C}$  比が  $0.45 \sim 0.75$  になるように、原燃料、空気及び水蒸気の供給量が調整され、また、燃料改質器 5 の出口ガス温度は  $800^\circ\text{C}$  以上に上昇しないように別途調整される。最も好ましい操作条件は、上記  $\text{H}_2\text{O} / \text{C}$  比が  $1.0$ 、 $\text{O}_2 / \text{C}$  比が  $0.52 \sim 0.60$  (好ましくは  $0.56$ )、燃料改質器 5 の出口ガス温度が  $720^\circ\text{C}$ 、燃料改質器 5 の出口ガスの  $\text{CO}_2 / \text{CO}$  比が  $0.4$  というものである。

## 【0047】

原燃料は脱硫された後に空気及び噴霧水と共に電気ヒータ又は燃焼器 19 によって加熱されて燃料改質器 5 の触媒に供給される。この加熱によって噴霧水は水蒸気になる。燃料改質器 5 の触媒上では原燃料の部分酸化反応が起こり、水素と CO とが生成する ((1) 式参照)。この燃料改質器 5 内には水蒸気が存在するため、同時に水性ガスシフト反応が起こって水素と二酸化炭素とが生成し、CO 濃度が低下する ((2) 式参照)。

## 【0048】

燃料改質器 5 を出た改質ガスは、第 1 熱交換器 6 によって 400℃ 程度まで温度が下がって CO 高温変成器 7 へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらに CO 濃度が低下する。CO 高温変成器 7 を出た改質ガスは第 2 熱交換器 8 によって 180℃ 程度まで温度が下がって CO 低温変成器 9 へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらに CO 濃度が低下する。CO 低温変成器 9 を出た改質ガスは第 3 熱交換器 11 によって 140℃ 程度まで温度が下がって CO 選択酸化反応器 12 へ送られ、その触媒上で生ずる CO の選択酸化反応によって CO 濃度がさらに低下する。CO 選択酸化反応器 12 を出た改質ガスは第 4 熱交換器 13 によって 80℃ 程度まで温度が下がって燃料電池 1 の水素極 3 に入る。

## 【0049】

燃料電池 1 では水素極 3 の電極表面で  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 、酸素極 2 の電極表面で  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  の電池反応を起こす。従って、酸素極 2 の排ガスには電池反応に使われなかった余剰空気と電池反応によって生じた水蒸気とが含まれる。一方、水素極 3 の排ガスには電池反応に使用されなかった水素、未改質の原燃料、空気及び水蒸気が含まれる。

## 【0050】

酸素極 2 及び水素極 3 の各排ガスは気水分離器 21, 22 を通って合流し、第 4 熱交換器 13、第 3 熱交換器 11 及び第 2 熱交換器 8 によって熱交換により加熱されて燃焼器 19 に送られる。この排ガスには含まれている水素及び酸素は、燃焼器 19 において燃焼触媒の作用によって反応し、その反応熱が原料ガスの予熱源となり、また、この排ガスに含まれている未改質の原料も同時に燃焼して予

熱源となる。

【0 0 5 1】

＜ $H_2O/C$ 比と $CO_2/CO$ 比と水素収量比との関係＞

図 3 には燃料改質器 5 に導入される原料ガスの  $H_2O/C$  比（原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比）と、燃料改質器 5 から出る改質ガスの  $CO_2/CO$  比（改質器出口ガス中の  $CO$  に対する  $CO_2$  の比）と、該燃料改質器 5 による水素収量比（ $H_2O/C$  比が 0.5 であるときの水素収量を 1 とする比）との関係が示されている。燃料改質器 5 の運転条件は、その入口ガス温度が 460℃、 $O_2/C$  比（原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比）が 0.56、ガス圧が 150 kPa というものである。

【0 0 5 2】

同図によれば、 $H_2O/C$  比が増大するにつれて  $CO_2/CO$  比が増大している。 $CO_2/CO$  比が大きいということは燃料改質器 5 において  $CO$  が  $CO_2$  に変化しているということである。この変化の原因としては、原燃料の完全酸化反応と  $CO$  の水性ガスシフト反応とが考えられるが、 $H_2O/C$  比の増大、すなわち、水蒸気量が増えることによって完全酸化反応が進み易くなることは考えられないから、燃料改質器 5 において水蒸気の添加により水性ガスシフト反応が効率良く進んだことがわかる。

【0 0 5 3】

そうして、同図から、 $H_2O/C$  比を 0.5 以上にすれば水素収量が増大すること、また、この水素収量の増大のためには  $CO_2/CO$  比が 0.2 以上になるように、燃料改質器 5 における水性ガスシフト反応を調整すればよいこと、つまり原料ガス組成、反応温度等を調整すればよいことがわかる。

【0 0 5 4】

＜燃料改質器の触媒の種類が改質ガス組成に与える影響＞

燃料改質器 5 に使用する触媒の種類を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器 5 の入口ガス組成（原料ガス組成）と出口ガス組成（改質ガス組成）との関係を表 1 に示す。触媒の種類は、 $Ni-Al_2O_3$ （ $Ni$  を  $Al_2O_3$  に担持させてなる触媒）、 $Rh-Al_2O_3$ （ $Rh$  を  $Al_2O_3$  に担持させてなる触媒）及び  $Ru$



-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ru を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させてなる触媒) の 3 種である。

【0055】

【表 1】

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2$		0.3071
	$\text{N}_2$	0.4637	0.4728
	$\text{CH}_4$	0.2200	0.0549
	CO		0.1063
	$\text{CO}_2$		0.0590
	$\text{O}_2$	0.1233	
	$\text{H}_2\text{O}$	0.1931	
	$\text{SV}(\text{h}^{-1})$	143000	
Rh- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2$		0.3704
	$\text{N}_2$	0.4638	0.4301
	$\text{CH}_4$	0.2199	0.0168
	CO		0.1261
	$\text{CO}_2$		0.0566
	$\text{O}_2$	0.1233	
	$\text{H}_2\text{O}$	0.1930	
	$\text{SV}(\text{h}^{-1})$	143000	
Ru- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2$		0.3649
	$\text{N}_2$	0.4638	0.4330
	$\text{CH}_4$	0.2199	0.0215
	CO		0.1211
	$\text{CO}_2$		0.0596
	$\text{O}_2$	0.1233	
	$\text{H}_2\text{O}$	0.1930	
	$\text{SV}(\text{h}^{-1})$	143000	

## 【0056】

同表によれば、 $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒及び $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒ではメタンの水素への転化率が高いが、 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒ではその転化率が低い。これから、燃料改質器5には $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒又は $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることが好ましいことがわかる。

## 【0057】

＜ $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒において $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比が改質ガス組成に与える影響＞

燃料改質器5に $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を採用し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器5の入口ガス組成（原料ガス組成）と出口ガス組成（改質ガス組成）との関係を表2に示す。

## 【0058】

【表 2】

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>		0.3913
	N <sub>2</sub>	0.4637	0.4161
	CH <sub>4</sub>	0.2199	0.0086
	CO		0.1175
	CO <sub>2</sub>		0.0665
	O <sub>2</sub>	0.1233	
	H <sub>2</sub> O	0.1931	
	SV(h <sup>-1</sup> )	29000	
	H <sub>2</sub>		0.4121
	N <sub>2</sub>	0.3758	0.4029
	CH <sub>4</sub>	0.1781	0.0073
	CO		0.0805
	CO <sub>2</sub>		0.0973
	O <sub>2</sub>	0.0999	
	H <sub>2</sub> O	0.3462	
	SV(h <sup>-1</sup> )	29000	

【0059】

同表によれば、H<sub>2</sub>O/C比が大きくなることによってCO<sub>2</sub>/CO比が増大し、また、水素収量が増えている。これは図3に示す結果と符合する。

【0060】

#### ＜燃料電池システムの別の実施形態＞

図4には燃料電池システムの別の実施形態が示されている。先のシステムとの相違点は、燃料改質器5に対して空気圧縮機4の空気及び水タンク17の水を導入することに代えて酸素極2の排ガスを供給管35によって供給する点、電気負荷36に対して燃料電池1と別の電源37とを並列に接続し、燃料電池1の出力電流値を調節する電力調節器38を設けた点、空気供給管10から原料ガス供給

管 30 に向かって延設した分岐管に流量調節弁 39 を設けて空気補給手段を構成した点である。

【0061】

すなわち、上述の如く酸素極 2 の排ガスには水蒸気及び未使用の空気が含まれているから、この排ガスを燃料改質器 5 に原燃料改質用のガスとして用い、この排ガスの組成を燃料改質に適するものにするために電力調節器 38 を設けたものである。電力調節器 38 による燃料電池 1 の出力電流値の調節により、この燃料電池 1 の水素及び空気の利用率が変わり、酸素極 2 の排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度が変化することになる。この調節によって不足する電力は別の電源 37 によって補われることになる。

【0062】

燃料電池 1 における水素の使用量が  $1 \text{ L/min.}$  ( $0^\circ\text{C}$ , 1 気圧) のときにその利用率が 100% であるとする、そのときの出力電流値 A は理論的には次のようになる。

【0063】

$$\begin{aligned} A &= 2 n F \\ &= 143 \text{ (アンペア)} \end{aligned}$$

(A ; C (クーロン) / sec, n : モル / sec, F : ファラデー定数)

従って、出力電流値を上記理論値よりも下げると水素利用率 (燃料利用率) 及び空気利用率が低下することになる。この場合、空気利用率は例えば 0.4 ~ 0.75 の範囲で調節することになる。

【0064】

また、空気利用率を高めた場合に不足する空気は空気圧縮機 4 からの空気を流量調節弁 39 によって導入して補うことになる。

【0065】

<燃料利用率と燃料転化率との関係>

図 5 は原燃料源 14 から供給される原燃料のうち未改質の原燃料及び未使用の水素を燃料ガスの予熱に使用する燃料電池システムにおいて、エネルギー効率が最も高くなる、燃料電池 1 の燃料利用率と燃料改質器 5 の燃料転化率との関係を

グラフにしたものである。

【0066】

例えば、燃料転化率は0.94のときに最もエネルギー効率の高い燃料利用率は0.98となる。この例では原燃料のうちの改質されなかった残り6%の原燃料と、改質ガス中の電池反応に利用されなかった残り2%の水素とが原料ガスの予熱に利用されることになる。

【0067】

なお、上記各実施形態では、燃焼器19を設けて、燃料電池1の排ガスを原料ガスの予熱に利用するようにしたが、燃焼器19を省略し、この排ガスを触媒で燃焼させて他の熱源とすることができる。燃料改質器5で生ずる部分酸化反応及び水性ガスシフト反応がいずれも発熱反応であるから、起動時に電気ヒータによって燃料改質器5を反応温度まで高めた後は、それらの反応熱で反応温度が維持されるからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態に係る燃料電池システムの構成図。

【図2】

同システムの燃料改質器及び燃焼器の構造を示す断面図。

【図3】

原料ガスの $H_2O/C$ 比と改質ガスの $CO_2/CO$ 比と水素収量比との関係を示すグラフ図。

【図4】

本発明の別の実施形態に係る燃料電池システムの構成図。

【図5】

燃料電池システムのエネルギー効率が最も高くなる燃料利用率と燃料転化率との関係を示すグラフ図。

【符号の説明】

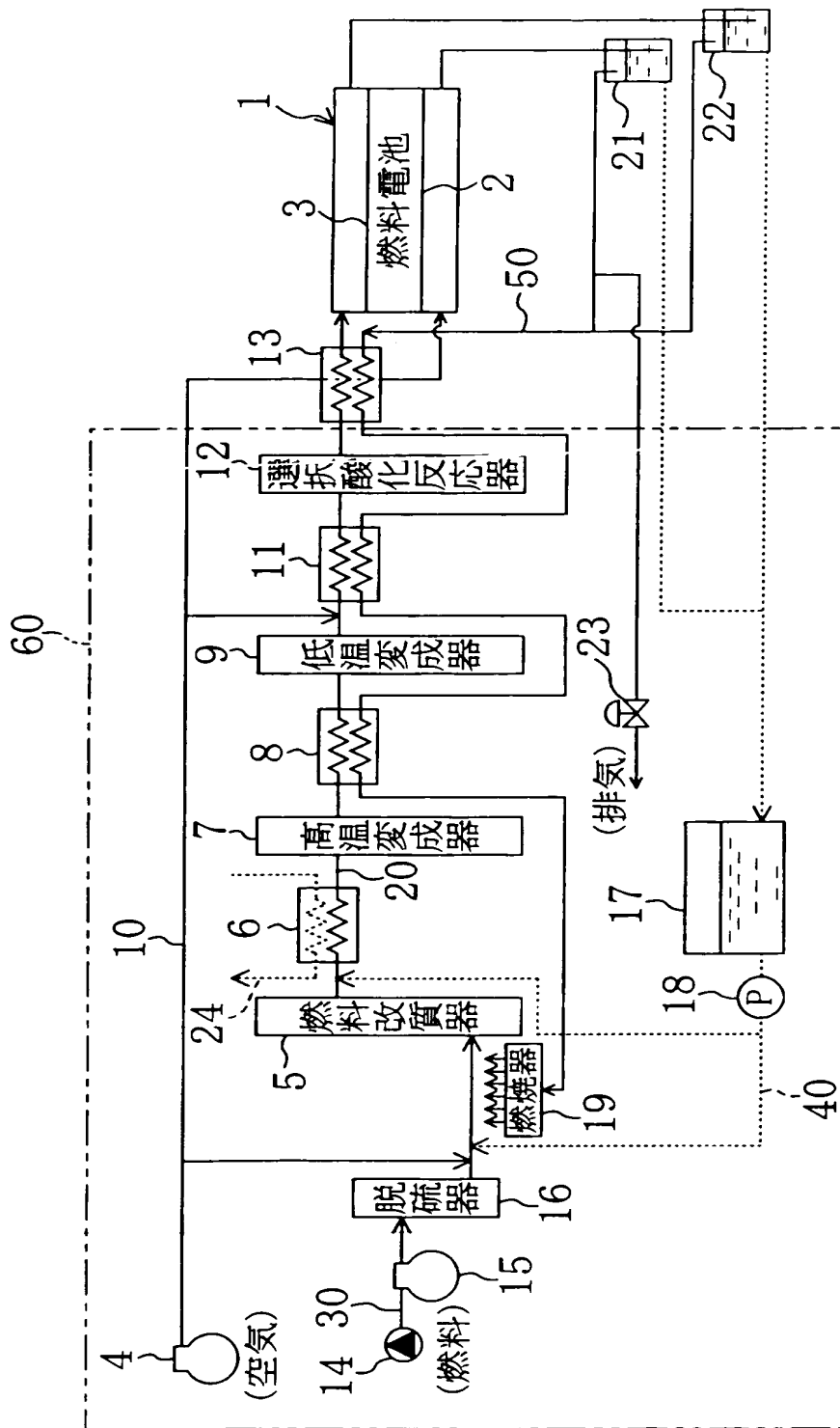
- 1 燃料電池
- 2 酸素極

- 3 水素極
- 4 空気圧縮機（空気源）
- 5 燃料改質器
- 7 CO高温変成器
- 1 4 水タンク（水蒸気源）
- 2 7 触媒
- 3 5 排ガス供給管（排ガス供給手段）
- 3 8 電力調節器（出力電流調節手段）
- 3 9 流量調節弁（空気補給手段）
- 4 0 水供給管（水蒸気供給手段）
- 6 0 水素ガス発生装置

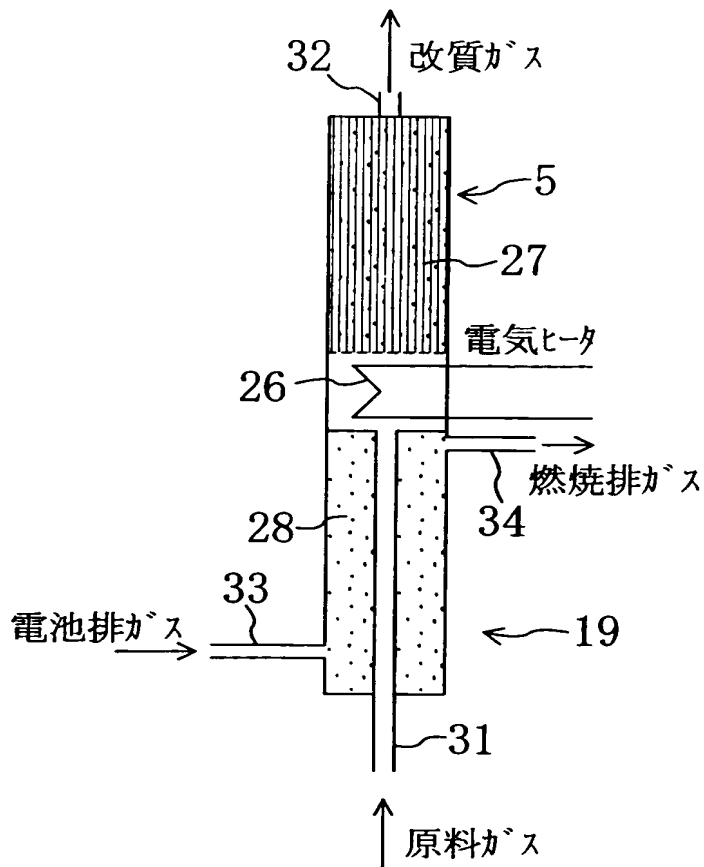
【書類名】

図面

【図 1】

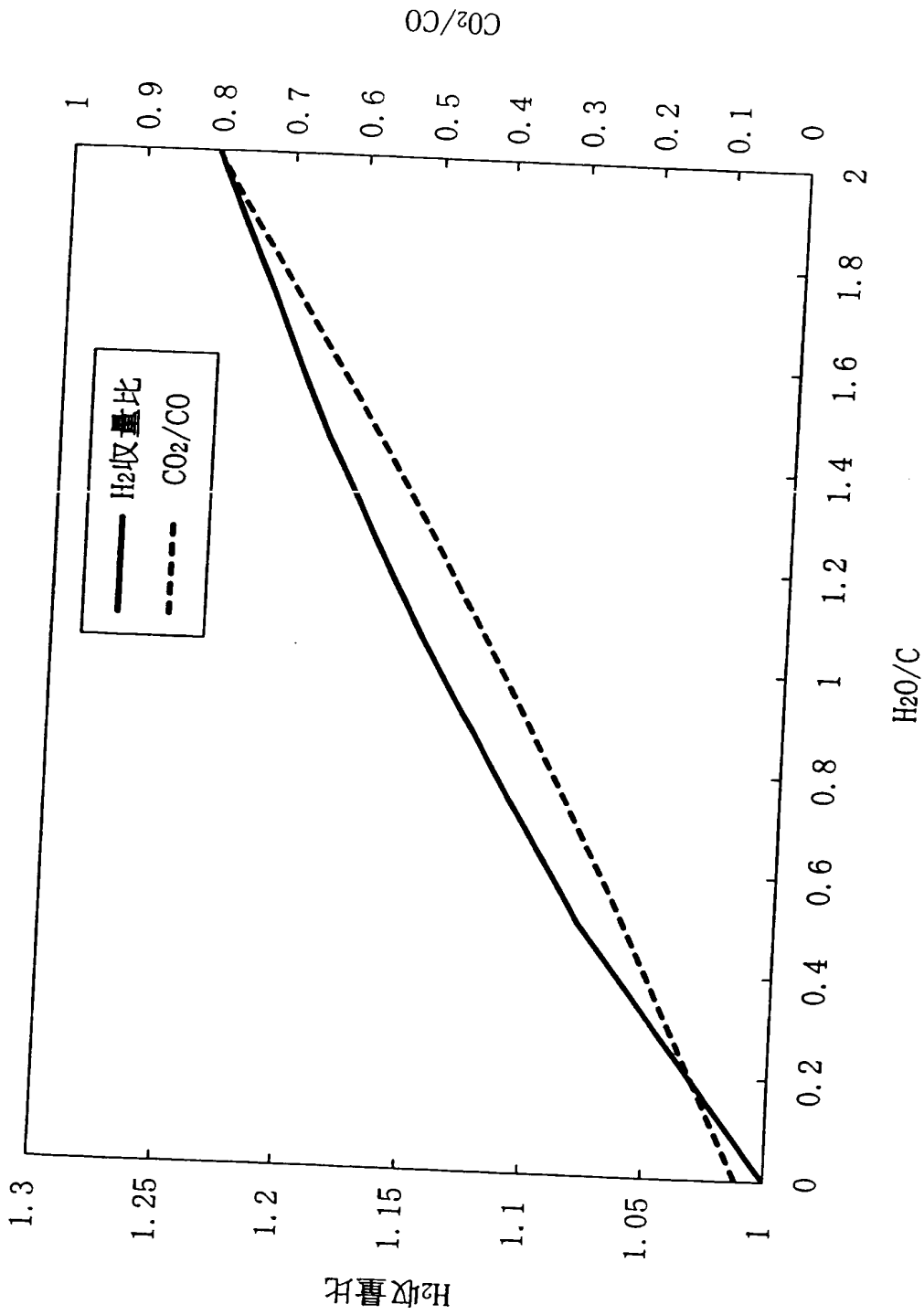


【図 2】



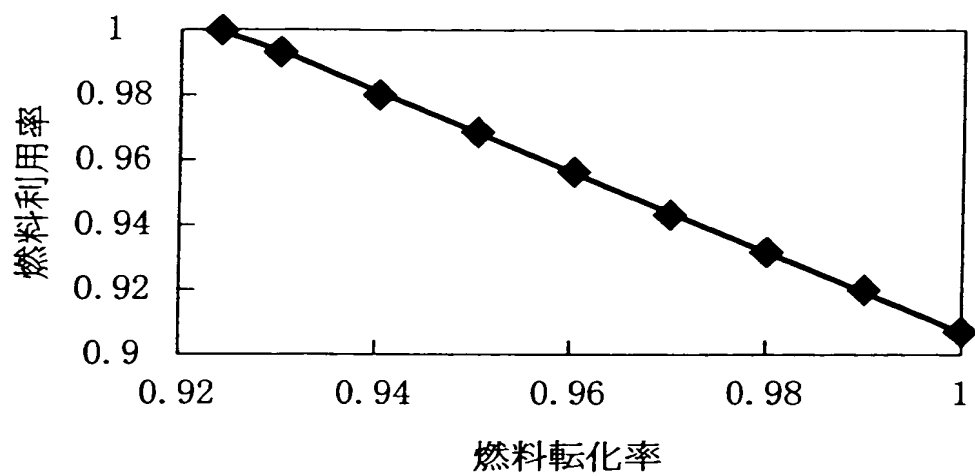


【図 3】





【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料改質器 5 において改質ガスの CO 濃度を低減するとともに、改質反応維持のための外部加熱手段を不要にする。

【解決手段】 燃料改質器 5 に原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒を設けるとともに、水蒸気を導入し、この燃料改質器 5 内において部分酸化反応と水性ガスシフト反応とを生ずるようにする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社

